



AUSLEGESCHRIFT

1 226 671

Nummer: 1 226 671

Aktenzeichen: S 88492 VI b/21 b

Anmeldetag: 29. November 1963

Auslegungstag: 13. Oktober 1966

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines aktiven Stoffs für positive Elektroden von Akkumulatoren aus elektrochemisch aktiven Metallen, wie Nickel, Kobalt, Cer, Wismut od. ä.

Bekanntlich besteht im allgemeinen der aktive Stoff einer positiven Platte dieser alkalischen Akkumulatoren aus Nickelhydroxyd, das entweder in Taschen eingedrückt, in gelochte Rohre aus vernickeltem Stahl eingefüllt oder in die Poren eines porösen Trägers eingelagert ist. Ferner lassen sich für diesen Zweck die Oxyde oder Hydroxyde von Kobalt, Cer, Wismut oder ähnlichen Metallen verwenden.

Das Hydroxyd wird im allgemeinen, ausgehend von einer Lösung des Salzes dieser Metalle, z. B. von Nickelsalz, hergestellt, indem man das Hydroxyd mittels einer starken Base, wie Ätznatron, ausfällt; es wird dann gewaschen, getrocknet und granuliert.

Da die elektrische Leitfähigkeit dieser Hydroxyde sehr gering ist, mischt man sie vor dem Einfüllen in die Taschen mit einem bestimmten Anteil Graphit in Flocken- oder Schuppenform (20%), oder man füllt die Rohre abwechselnd mit sehr dünnen Schichten von Hydroxyd und Metall, z. B. Nickelflocken. Der Anteil des Hydroxyds in einem Rohr beträgt 88 bis 85%, der der Flocken ungefähr 12 bis 15%.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die Oxyde oder Hydroxyde dieser Metalle in Gegenwart eines Aluminiumsalzes oder -oxyds hergestellt werden.

Es wurde gefunden, daß sich eine neue Metallverbindung bildet, die die elektrochemische Grundlage des aktiven Stoffs darstellt. Das erfindungsgemäß als aktiver Stoff erhaltene Endprodukt zeigt besondere Eigenschaften und Kennzeichen, insbesondere eine größere elektrische Kapazität bei der elektrochemischen Verwendung.

Man stellt den erwähnten aktiven Stoff durch Erzeugung einer Verbindung zwischen Aluminiumoxyd (Al_2O_3) und einem oder mehreren Oxyden von mindestens einem elektrochemisch aktivem Metall, wie Nickel, Kobalt, Cer, Wismut od. dgl., her.

Das Metall-Aluminathydrat kann man durch Umsetzen von Ätznatron mit einer Mischung des Metallnitrats mit Aluminiumnitrat herstellen.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich ausgezeichnet für Nickelelektroden mit Nickelaluminathydrat, wie in der folgenden Beschreibung näher erläutert wird.

Die Existenz einer Verbindung zwischen dem Aluminium und dem elektrochemisch aktiven Metall wird durch die chemische Analyse bestätigt, die zeigt, daß man das Aluminium aus der durch gemeinsame

Verfahren zur Herstellung eines aktiven Stoffs für positive Elektroden von alkalischen Akkumulatoren

Anmelder:

Société des Accumulateurs Fixes et de Traction,
Romainville, Seine (Frankreich)

Vertreter:

Dipl.-Ing. H. Leinweber
und Dipl.-Ing. H. Zimmermann, Patentanwälte,
München 2, Rosental 7

Beanspruchte Priorität:

Frankreich vom 8. Dezember 1962 (918 003) --

2

Ausfällung einer Mischung von Salzen des Nickels und des Aluminiums durch eine starke Base erhaltenen Verbindung durch eine Ätznatronbehandlung (selbst wenn sie wiederholt wird) nicht vollständig entfernen kann.

Die elektrochemischen Untersuchungen, die an Elektroden aus dem erfindungsgemäß hergestellten, aktiven Stoff durchgeführt wurden, zeigen, daß:

1. die Entladungen bei Potentialen erfolgen, die 30 bis 50 mV höher liegen als die von üblichen Elektroden auf der Grundlage von Nickelhydrat, die unter den gleichen Bedingungen entladen werden;
2. die elektrochemische Ausbeute (Leistung) stets wesentlich höher ist, als der Theorie entsprechen würde, wenn die Reaktionen der Aufladung und Entladung einer Veränderung der Wertigkeit des Nickels um eine Stufe pro Sauerstoffmolekül entsprechen würden, gemäß dem Schema:

$$2 \text{NiO} + \text{O} = \text{Ni}_2\text{O}_3,$$
d. h. 0,288 Ah pro Gramm aktiver Stoff;
3. die bei der Entladung erhaltene Menge an Ah eine Funktion des in der Elektrode enthaltenen Prozentgehalts an Aluminium ist.

Diese Feststellungen lassen den unwiderlegbaren Schluß zu, daß ein aktiver Stoff auf der Grundlage von Nickelaluminathydrat vorliegt, der andere elektrochemische Eigenschaften, und zwar durchaus interessantere Eigenschaften hat als die bekannten Stoffe.

Ein Nickelaluminathydrat kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

Ein Teil kristallisiertes Aluminiumnitrathydrat und 3 Teile kristallisiertes Nickelnitrathydrat werden in 12 Gewichtsteilen destilliertem Wasser aufgelöst.

Ferner bereitet man eine Lösung von reinem Atznatron mit einem Gehalt von 110 g NaOH pro Liter. Die zum Ausfällen des Nickels und Aluminiums aus den Nitraten in Form von Aluminathydrat notwendige Menge Atznatron wird mit einem Überschuß von 5% berechnet. Die auf 95° C erwärmte Lösung der Nitrats wird unter Rühren langsam in die auf 85° C erwärmte Natronlauge gegeben. Nach der Ausfällung des Aluminiumhydrates wird filtriert, und das Produkt wird getrocknet, dann mit warmem destilliertem Wasser gewaschen, bis das Hydrat neutral reagiert, und schließlich getrocknet.

Das erhaltene Produkt ist jadegrün gefärbt. Die chemische Analyse ergibt:

NiO	59,45 %
Al ₂ O ₃	9,91 %
H ₂ O	32,64 %

Das entspricht der Formel:



Die Röntgenanalyse bestätigt, daß es sich nicht um eine Mischung von zwei Hydroxyden, sondern um einen Stoff mit wohldefinierten Eigenschaften handelt.

Die Prozentanteile an NiO, Al₂O₃ und H₂O können je nach den verwendeten Anteilen der Nickel- und Aluminiumsalze verschieden sein.

Die folgende Tabelle gibt die Zusammensetzungen von einigen Aluminathydraten an, die durch Veränderung der Anteile der Nitrats hergestellt wurden:

Tabelle 1

Nummer	NiO %	Al ₂ O ₃ %	H ₂ O %
1	57,45	9,91	32,64
2	59,47	5,67	34,86
3	59,77	10,40	29,83
4	63,75	7,34	28,91

In der Praxis kann man die verwendeten Anteile an Nickeloxyd oder entsprechendem Oxid und Aluminiumoxyd innerhalb weiter Grenzen verändern, beispielsweise zwischen 50 und 65% NiO auf 5 bis 20% Al₂O₃ (vorzugsweise 10% Al₂O₃).

Zur Herstellung einer positiven Elektrode wird dieser aktive neue Stoff, gemischt mit Graphitschuppen, in Taschen aus vernickelten gelochtem Stahl verwendet oder abwechselnd mit Nickelflocken in Rohre aus gelochtem vernickeltem Stahl gefüllt.

Im folgenden sind in einer Tabelle die theoretischen Kapazitäten und die praktisch erhaltenen zusammengefaßt. Die Nummern 1 bis 4 entsprechen denen der Tabelle 1.

Tabelle 2

Gewichtsmengen des Nickelaluminathydrats und der Flocken, die in einem Rohr enthalten sind; theoretische und tatsächliche Kapazität der hergestellten aktiven Stoffe

Nummern	Nickelaluminathydrat Gramm	Entsprechende Menge Ni (OH) ₂ Gramm	Flocken %	Theoretische Kapazität in Ah mit Bezug auf Ni (OH) ₂	Erhaltene Kapazität Ah
1	5,54	3,93	15,4	1,13	1
2	5,74	4,22	17,4	1,22	0,99
3	5,91	4,37	16,6	1,26	1
4	5,54	4,37	26	1,26	0,80
Übliches Rohr	—	7,43	12,5	2,14	1,30

Die folgende Tabelle gibt die pro Gramm Hydrat erhaltenen Kapazitäten sowie die Ausnutzungskoeffizienten (nach einer langen Ladung) an.

Tabelle 3

Nummern	Al ₂ O ₃ %	Ah pro Gramm Ni (OH) ₂	Ausnutzungs- koeffizient %
1	9,91	0,254	88
2	5,67	0,234	81
3	10,40	0,228	80
4	7,34	0,183	63
Übliches Rohr	0	0,175	61

Aus den angegebenen Beispielen ergibt sich:

Nickelaluminat ist ein aktiver Stoff mit wertvolleren Eigenschaften als der aus der gleichen Menge Nickelhydroxyd allein bestehende aktive Stoff.

Die Kapazität in Ah pro Gramm aktiver Stoff eines mit Aluminathydrat gefüllten Rohres scheint am

besten bei einem Gehalt von ungefähr 10% Al₂O₃ zu sein.

Die Versuche bestätigen unwiderlegbar, daß am Ende der Aufladung sich eine stabile Verbindung mit einer höheren Wertigkeit als die des Hydroxyds von 3wertigem Nickel bildet.

Die Entladungsspannung ist bei gleicher Versuchsanordnung um 0,03 bis 0,05 V höher als die eines mit nach üblichem Verfahren hergestellten Nickelhydrat gefüllten Rohrs. Weiterhin ist der Kapazitätsverlust bei Lagerung eines geladenen, mit erfindungsgemäß hergestelltem aktivem Stoff gefüllten Rohrs geringer als der eines auf übliche Weise hergestellten Rohrs. Das bestätigt, daß am Ende der Aufladung eine stabile Verbindung vorliegt, die wahrscheinlich dem Nickelperoxyd entspricht.

Die Kapazität pro Gramm Nickeloxyd NiO, das im Nickelaluminathydrat vorhanden ist, ist größer als die des auf übliche Weise hergestellten Hydroxyds.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäß hergestellten aktiven Stoffe in jedem gewünschten Anteil und jeder gewünschten Menge zur Herstellung

positiver Elektroden für alkalische elektrische Akkumulatoren benutzt werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines aktiven 5
Stoffs für positive Elektroden von alkalischen
Akkumulatoren aus elektrochemisch aktiven Me-
tallen, wie Nickel, Kobalt, Cer, Wismut od. ä.,
dadurch gekennzeichnet, daß die Oxyde
oder Hydroxyde dieser Metalle in Gegenwart 10
eines Aluminiumsalzes oder -oxyds hergestellt
werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß man wenigstens ein Aluminat
oder ein Aluminathydrat eines der elektro- 15
chemisch aktiven Metalle herstellt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch ge-
kennzeichnet, daß das Metallaluminat hergestellt
wird, indem man eine Ätznatronlösung auf eine
Lösung, die eine Mischung des Metallnitrats und 20
des Aluminiumnitrats enthält, einwirken läßt.
4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden
Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man

das Aluminat entweder allein oder in Mischung
mit einem oder mehreren der elektrochemisch
aktiven Metalloxyde verwendet.

5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden
Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als
aktiven Stoff Nickelaluminathydrat herstellt.

6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden
Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die
Herstellung des Aluminathydrats so leitet, daß
die Anteile an Nickeloxyd oder an den entspre-
chenden Oxyden und Aluminiumoxyd im fertigen
Produkt innerhalb eines Bereichs zwischen 50
bis 65% NiO auf 5 bis 20% Al_2O_3 (vorzugsweise
10% Al_2O_3) liegen.

7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden
Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man
dem Aluminathydrat, welches zur Herstellung
von Elektroden in Taschen oder Rohrform dient,
in bekannter Weise Graphit oder Nickelflocken
zumischt.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Deutsche Patentschrift Nr. 495 864.

THIS PAGE BLANK (USPTO)